

**Production of microencapsulated moisture sensitive propellants, explosives and oxidizing agents comprises wax coating raw material particles and encapsulating with amine resin**

**Patent number:** DE19923202  
**Publication date:** 2000-11-23  
**Inventor:** TEIPEL ULRICH (DE); HEINTZ THOMAS (DE)  
**Applicant:** FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C06B21/00; B01J13/02  
- **european:** B01J13/02; C06B21/00D; C06B45/32  
**Application number:** DE19991023202 19990520  
**Priority number(s):** DE19991023202 19990520

[Report a data error here](#)

**Abstract of DE19923202**

A process for the microencapsulation of moisture sensitive propellants, explosives and oxidizing agents, preferably ammonium dinitramide (ADN) or ammonium nitrate (AN), comprises: (1) coating the particles with a thin layer of a waxy material with the exclusion of moisture, and (2) encapsulating the coated particles with an amine resin layer. An Independent claim is included for the microencapsulated particles.

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt



(10) DE 199 23 202 B4 2004.09.23

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 199 23 202.4  
(22) Anmeldetag: 20.05.1999  
(43) Offenlegungstag: 23.11.2000  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 23.09.2004

(51) Int Cl.: C06B 21/00  
B01J 13/02

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE

(74) Vertreter:  
Lichti + Partner Gbr, 76227 Karlsruhe

(72) Erfinder:  
Teipel, Ulrich, Dipl.-Ing., 76327 Pfinztal, DE; Heintz,  
Thomas, Dipl.-Ing., 76327 Pfinztal, DE; Leisinger,  
Karlfrid, 76149 Karlsruhe, DE; Krause, Horst, Dr.,  
76327 Pfinztal, DE; Nastke, Rudolf, Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., 14558 Bergholz-Rehbrücke, DE; Rafler,  
Gerald, Dipl.-Chem. Dr.habil., 14473 Potsdam, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE 9 38 842 C  
DE 23 08 430 B2  
AT 2 11 207 B  
GB 2 48 089 A  
US 39 77 922  
WO 97 27 939 A1

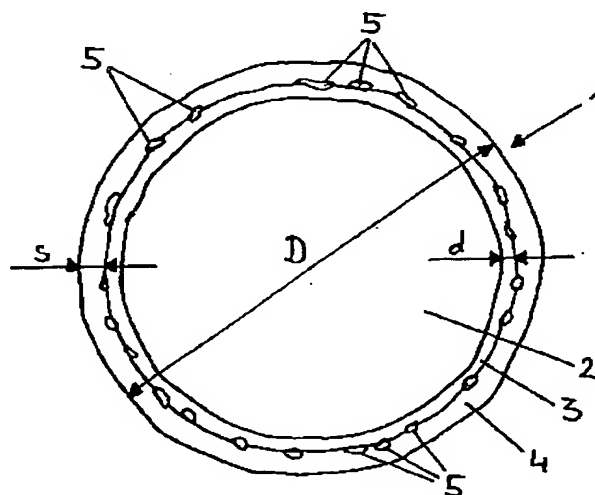
(54) Bezeichnung: Verfahren zum Mikroverkapseln von Partikeln aus feuchtigkeitsempfindlichen Treib- und Explosivstoffen sowie mikroverkapselte Partikel aus solchen Treib- und Explosivstoffen

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Mikroverkapseln von Partikeln aus feuchtigkeitsempfindlichen Treib- und Explosivstoffen sowie Oxidatoren, insbesondere Ammoniumdinitramid (ADN) und/oder Ammoniumnitrat (AN), dadurch gekennzeichnet, daß

(a) die Partikel durch Einbringen in eine Schmelze wenigstens eines nativen oder synthetischen Wachses oder einer Mischung hiervon unter vollständiger Benetzung der Partikel bei einer Temperatur unterhalb ihres Schmelzpunktes unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit einer dünnen Schicht aus dem Wachs beschichtet werden,

(b) die Schmelze des Wachses mit den vollständig benetzten Partikeln abgekühlt und vor ihrem Erstarren ein Adsorbens zur Adsorption des überschüssigen Wachses zugesetzt wird und

(c) die derart beschichteten Partikel mit einer Aminoharzschicht verkapselt werden.



## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Mikroverkapseln von Partikeln aus feuchtigkeitsempfindlichen Treib- und Explosivstoffen sowie Oxidatoren, insbesondere Ammoniumdinitramid (ADN) und/oder Ammoniumnitrat (AN), sowie mikroverkapselte Partikel aus solchen Treib- und Explosivstoffen sowie Oxidatoren.

[0002] Ammoniumdinitramid (ADN) ist als Oxidator für Treibstoffe, z. B. für Raketentreibstoffe, und als Explosivstoff von großer Bedeutung. Ammoniumnitrat (AN) wird ebenfalls in Treib- und Explosivstoffen, in Gasgeneratoren, in Raketen und neuerdings auch für Airbags eingesetzt. Da reines AN in Abhängigkeit von der Temperatur in fünf verschiedenen Kristallmodifikationen mit unterschiedlicher Dichte vorliegt, wird es in der Regel durch Einbau von Ammin- oder Diamminkomplexen phasenstabilisiert, so daß es innerhalb eines großen Temperaturintervalls eine annähernd gleichbleibende Dichte aufweist.

[0003] Bei der Verarbeitung, der Verwendung oder auch der Lagerung sowohl von ADN als auch von AN ist insbesondere deren Hygroskopizität nachteilig. Beide Substanzen sind außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich, wobei sich z.B. ADN bei Feuchtigkeit Zutritt verflüssigt. Weiterhin sind ADN und AN mit vielen Polymeren schlecht verträglich, was ihren Einsatz in solchen Treib- und Explosivstoffen, insbesondere Raketentreibstoffen, die in eine aus einem oder mehreren Polymeren bestehende Bindermatrix eingearbeitet werden, problematisch macht.

[0004] Beschichtete Partikel werden bei einer Vielzahl von Produkten, z. B. Pharmazeutika, Düngemitteln, Pestiziden, Pheromonen und auch Treib- und Explosivstoffen eingesetzt. Eine solche Beschichtung (Coating) wird auch als Mikroverkapselung bezeichnet.

[0005] Die Beschichtung erfüllt je nach Substanz unterschiedliche Zwecke. Bei Pharmazeutika, Düngemitteln, Pestiziden oder Pheromonen wird durch die Beschichtung eine verzögerte Freisetzung (Retardierung) der Wirksubstanz erreicht. In der chemischen Verfahrenstechnik werden Substrate mit einem Katalysatormaterial verkapselt, um gegenüber der Verwendung des reinen Katalysators große Oberflächen bei verringertem Einsatz an Katalysatormaterial bereitzustellen. Umgekehrt werden auch teure katalytisch aktive Substanzen durch Mikroverkapselung mit einem inerten Material immobilisiert. In allen Fällen ist eine gute Haftung des Kapselwandmaterials auf dem Substrat erwünscht, wobei häufig zusätzlich Haftvermittler eingesetzt werden müssen, um die gewünschten mechanischen Eigenschaften zwischen Substrat und Kapselwandmaterial zu erhalten.

## Stand der Technik

[0006] Der EP 0 865 819 A1 ist ein Verfahren zum

Mikroverkapseln von Partikeln, insbesondere kleinen Partikeln mit einem Partikeldurchmesser  $< 100 \mu\text{m}$  entnehmbar, wobei in einem Lösungsmittel gelöste Kapselwandmaterialien, z. B. Wachse, in eine die Partikel enthaltende Wirbelschicht in feinen Tropfen eingedüst und an den Partikeln abgeschieden werden. Als Lösungsmittel werden überkritische Fluide, insbesondere überkritisches Kohlendioxid, verwendet.

[0007] Die WO 97/27939 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Mikropartikeln, indem ein Wirkstoff zusammen mit einem wachsartigen Material aufgeschmolzen und homogenisiert und diese Wirkstoff-Wachs-Mischung im schmelzflüssigen Zustand in eine wäßrige Lösung eines als Wandmaterial verwendeten Präpolymers eingebracht wird. Während das Wandmaterial aus Polyacrylsäureestern, Polyurethanen, Polyestern oder Aminoplasten gebildet sein kann, kommen als Wirkstoff Pestizide, Insektizide, Repellents, Wildverbissmittel, Pheromone oder dergleichen in Frage. Ziel der Mikroverkapselung der genannten Wirkstoffe ist ihre kontrollierte Freisetzung über einen möglichst langen Zeitraum. Aus diesem Grund beträgt der Wachsannteil an der den Partikelkern bildenden Wirkstoff-Wachs-Mischung 10 bis 99 Mass.-% bezogen auf den Wirkstoff, während das polymere Wandmaterial 3 bis 40 Mass.-% bezogen auf den Partikelanteil beträgt.

[0008] Der US 3 977 922 A ist ein Verfahren zur Verkapselung von flüssigen, feuchtigkeitsunempfindlichen Explosivstoffen mit Polyurethan-, Epoxy- und Polyharnstoffharzen zur einfacheren und sicheren Handhabung entnehmbar. Es besteht weder das Erfordernis eines Schutzes der Explosivstoffe vor Feuchtigkeit, wie insbesondere des beim Produktionsprozeß entstehenden Wassers, noch ist ein solcher Schutz vorgesehen. Vielmehr geschieht die Verkapselung der Explosivstoffe bzw. ihrer Gelphase insbesondere in wäßrigen Medien.

[0009] Aus der DE 23 08 430 B2 und AT 211 207 B ist es bekannt, Explosivstoffpartikel zur Phlegmatisierung mit Wachsen zu umhüllen. Die dort beschriebenen Verfahren (Abscheiden des Wachses aus einer wäßrigen Emulsion bzw. Abscheiden mittels Wirbelstrommischern) sind jedoch einerseits aufgrund der Feuchtigkeitsempfindlichkeit, andererseits der Porosität von ADN- und AN-Partikel ungeeignet. Überdies ist eine äußere Beschichtung der Partikel aus Wachsen für die meisten Anwendungen, wie die Einarbeitung der Explosivstoffpartikel in eine Polymermatrix, zu weich und zu temperaturempfindlich. Die Partikel neigen zum Zusammenbacken.

[0010] Die GB 248 089 beschreibt schließlich ein Verfahren zur Verkapselung von Explosivstoffpartikeln, z.B. AN, indem die Partikel mit einem synthetischen Kunstharz, wie einem Phenol-Aldehyd-Kondensat, einem Harnstoff- oder einem Thioharnstoffharz, beschichtet werden. Ferner ist vorgesehen, die Partikel vor der Verkapselung mit einem flüssigen Brennstoff, z.B. Mineral- oder Paraffinöl, zu imprägnieren.

nieren. Ein wirksamer Schutz der Partikel gegen das bei der Polykondensation freigesetzte Wasser wird hierbei nicht gewährleistet, da jede Agitation der Partikel, die für die Beschichtung derselben notwendig ist, den Ölfilm gefährdet und dem Wasser Zutritt zur Partikeloberfläche verschafft. Überdies weisen Partikel aus ADN und AN herstellungsbedingt eine hohe Porosität und eine zerklüftete Kornoberfläche auf, so daß eine Behandlung mit hydrophoben Flüssigkeiten nicht ausreicht, um einen wenigstens temporären Feuchtigkeitsschutz während des Aufbringens des Kapselmaterials durch Polykondensation zu gewährleisten.

#### Aufgabenstellung

[0011] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Mikroverkapseln von Partikeln aus feuchtigkeitsempfindlichen Treib- und Explosivstoffen sowie Oxidatoren, insbesondere ADN und/oder AN vorzuschlagen, welches sowohl eine einfache Verarbeitung als auch eine hohe Lagerstabilität solcher feuchtigkeitsempfindlicher Stoffe ohne Beeinträchtigung ihrer Produktqualität ermöglicht. Sie ist ferner auf mittels eines solchen Verfahrens hergestellte mikroverkapselte Partikel gerichtet.

[0012] Der verfahrenstechnische Teil dieser Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß

- (a) die Partikel durch Einbringen in eine Schmelze wenigstens eines nativen oder synthetischen Wachses oder einer Mischung hiervon unter vollständiger Benetzung der Partikel bei einer Temperatur unterhalb ihres Schmelzpunktes unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit einer dünnen Schicht aus dem Wachs beschichtet werden,
- (b) die Schmelze des Wachses mit den vollständig benetzten Partikeln abgekühlt und vor ihrem Erstarren ein Adsorbens zur Adsorption des überschüssigen Wachses zugesetzt wird und
- (c) die derart beschichteten Partikel mit einer Aminoharzschicht verkapselt werden.

[0013] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren dient Schritt (a) der vorbereitenden feuchtigkeitsdichten Beschichtung der Partikel, um sie anschließend in Schritt (c) mit einer Aminoharzschicht zu verkapseln. Da bei Polykondensationsreaktionen, wie sie zur Verkapselung der beschichteten Partikel mit einer Aminoharzschicht erforderlich sind, grundsätzlich Wasser freigesetzt wird, werden die Partikel in Schritt (a) durch Einbringen in eine Schmelze des Wachses vollständig mit einer feuchtigkeitsdichten Schicht aus dem Wachs beschichtet. Um den nicht-energetischen Anteil der aus einem hydrophilen Treib- und Explosivstoff bzw. Oxidator bestehenden Partikel so gering wie möglich zu halten bzw. das Abbrandverhalten nicht negativ zu beeinflussen, muß die Wachs-schicht filmartig dünn, z. B. mit einer Schichtdicke kleiner 20 µm, aufgebracht werden und beträgt vor-

zugsweise höchstens 10 Mass.-%, insbesondere höchstens 2 Mass.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Partikel. Vor der eigentlichen Verkapselung der Partikel mit einer Aminoharzschicht gemäß Schritt (c) wird die Schmelze des Wachses mit den vollständig benetzten Partikeln in Schritt (b) abgekühlt und vor ihrem Erstarren ein Adsorbens zur Adsorption des überschüssigen Wachses zugesetzt. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch die Zugabe eines geeigneten Adsorbens vor dem Erstarren der Schmelze diese nicht zu einer festen, im wesentlichen homogenen Masse mit darin eingeschlossenen Partikeln erstarrt, sondern es wird ein rieselfähiges Produkt aus filmartig dünn mit dem Wachs beschichteten Partikeln erhalten, an deren Wachs-schicht Reste des Adsorbensmaterials anhaften. Die beschichteten Partikel können auf beliebige Weise, z.B. Klassieren, von dem erstarrten Wachs abgetrennt werden, welches aufgrund des Zusatzes des Adsorbens feinpulvrig vorliegt.

[0014] Die Temperatur der Wachsschmelze beim Zusetzen der feuchtigkeitsempfindlichen Explosivstoffpartikel wird vorzugsweise auf 5 bis 40°C, insbesondere 10 bis 30°C, oberhalb des Schmelzbereichs des Wachses eingestellt, um eine möglichst flüssige Schmelze mit geringer Viskosität zu erhalten.

[0015] Die Partikel werden der Schmelze des Wachses vorzugsweise langsam zugesetzt und 1 bis 20 min, insbesondere 3 bis 15 min, in der Schmelze gehalten. Um für eine vollständige Beschichtung der Partikel zu sorgen, kann die Schmelze z. B. langsam gerührt oder in einem um seine Längsachse drehbaren Gefäß mit den Partikeln versetzt werden.

[0016] Für die Beschichtung von Partikeln aus ADN, welches einen Schmelzpunkt von etwa 93°C aufweist, werden zweckmäßig Wachse mit einem Schmelzbereich unter 90°C verwendet. Für die Beschichtung von Partikeln aus feuchtigkeitsempfindlichen Treib- und Explosivstoffen mit demgegenüber höherem Schmelzpunkt, z. B. AN (Schmelzpunkt ≈ 170°C), können auch Wachse mit einem höheren Schmelzbereich, im Falle von AN z. B. bis etwa 160°C, verwendet werden.

[0017] Als Wachse kommen im Prinzip sämtliche nativen – pflanzliche, tierische oder chemisch modifizierte Wachse, wie z. B. Montanesterwachse – und/oder synthetischen Wachse in Frage, welche hinsichtlich ihrer Stoffeigenschaften einerseits für eine dünne, feuchtigkeitsdichte Beschichtung geeignet sind, andererseits einen für den jeweiligen Treib- und Explosivstoff geeigneten Schmelzbereich, der unter dem Schmelzpunkt des Treib- und Explosivstoffs liegen muß, aufweisen. Bevorzugt werden z. B. Paraffinwachse oder Polyethylenglykolwachse verwendet.

[0018] In bevorzugter Ausführung ist vorgesehen, daß Mischungen von Wachsen mit unterschiedlichen Schmelzpunkten verwendet werden. Solche Mischungen führen aufgrund ihres langsamen Erstarrungsverhaltens zu einer besonders dichten Be-

schichtung der Partikel, so daß die feuchtigkeitsdichte Schicht filmartig dünn sein kann. Um die festen Partikel aus dem verwendeten Treib- und Explosivstoff nicht aufzuschmelzen, sollte der Schmelzpunkt aller Komponenten der Wachsmischung wenigstens etwa 5 bis 10°C unter dem Schmelzpunkt des Treib- und Explosivstoffs liegen.

[0019] Als Mischung von Wachsen können vorzugsweise polymere Materialien verschiedener Kettenlänge verwendet werden, wie Paraffinwaxse oder Polyethylenglykolwaxse mit jeweils verschiedener Kettenlänge, z. B. PEG 2000 und PEG 6000 (Polyethylenglykole mit einer mittleren Molmasse von 2000 g/Mol bzw. 6000 g/Mol). Solche Mischungen von Polymeren, die sich lediglich in ihrer Kettenlänge, aber nicht in ihrem Aufbau unterscheiden bzw. aus den gleichen Monomeren aufgebaut sind, sind in der Regel sowohl im schmelzflüssigen als auch im festen Zustand unbegrenzt mischbar, weisen aber verschiedene, jeweils von der Molmasse abhängige Schmelzpunkte auf.

[0020] Zweckmäßig wird die Schmelze des Waxes nach Einstellen der Temperatur der Schmelze auf z. B. 10 bis 30°C oberhalb des Schmelzbereichs des Waxes und dem Zusetzen der Partikel langsam abgekühlt und die Schmelze mit den vollständig benetzten Partikeln z. B. nach 3 bis 15 min unmittelbar vor dem Erstarren, insbesondere im Temperaturbereich der Rekristallisationstemperatur des Waxes, mit dem Adsorbens versetzt und anschließend weiter auf eine Temperatur unter dem Schmelzbereich des Waxes abgekühlt.

[0021] Vorzugsweise wird ein pulverförmiges, sehr feinkristallines Adsorbens verwendet, dessen Partikeldurchmesser beispielsweise kleiner als die Dicke der auf die Partikel aufgetragenen dünnen Schicht des wachsartigen Materials ist. Als Adsorbens können vorzugsweise Harnstoffharze, insbesondere Polymethylenharnstoff, verwendet werden, welche neben ihrer Eigenschaft als Adsorbens für das Wachs weiterhin die Funktion eines Haftvermittlers für die auf die dünne Wachsschicht aufgetragene Aminoharzschicht übernehmen.

[0022] Zur Verkapselung der mit der dünnen Wachsschicht umhüllten Partikel mit einer Aminoharzschicht ist in bevorzugter Ausführung vorgesehen, daß die beschichteten Partikel durch Einbringen in eine wäßrige Lösung wenigstens eines Aminoharzpräkondensates und Polykondensation des Präkondensates unter Bildung der Aminoharzschicht verkapselt werden. Aufgrund der feuchtigkeitsdichten Wachsschicht kann die Verkapselung auf an sich bekannte Weise als Grenzphasenpolykondensation in wäßriger Lösung durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Lösung des Aminoharzpräkondensates mit den beschichteten Partikeln während der Polykondensation gerührt, wobei die eingetragene Rührenergie derart eingestellt wird, daß keine zu hohen Scherkräfte auf die Partikel einwirken und insbesondere die feuchtigkeitsdichte Wachsschicht nicht be-

schädigt wird.

[0023] Als Aminoharzpräkondensate kommen im wesentlichen sämtliche bekannten Präkondensate in Frage, insbesondere Präkondensate auf der Basis von Melamin-Formaldehyd, Harnstoff-Formaldehyd und/oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd. Es können beispielsweise zumindest partiell veretherete Präkondensate verwendet werden. Der Veretherungsgrad der gebildeten Aminoharze kann z.B. auch durch Zusatz eines Alkohols im gewünschten molaren Verhältnis vor der Polykondensation eingestellt werden.

[0024] Zweckmäßig wird die Lösung des Aminoharzpräkondensates vor der Polykondensation auf 25 bis 90°C, insbesondere 50 bis 70°C, erwärmt. Zur Initiierung der Polykondensation wird die Lösung des Aminoharzpräkondensates nach dem Zusetzen der beschichteten Partikel angesäuert, wobei vorzugsweise organische Säuren, beispielsweise Essigsäure, Ascorbinsäure oder Zitronensäure, verwendet werden. Im Zuge der fortschreitenden Polykondensation bildet sich ein partikuläres, kolloidales Gel, welches sich an der Oberfläche der beschichteten Partikel anreichert, koalesziert und zu einer die beschichteten Partikel vollständig verkapselnden Polymerwand vernetzt. Die Reaktionszeit kann je nach verwendeten Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur, pH-Wert, Rührenergie etc.) zwischen 5 min und 3 h betragen.

[0025] Nach Verkapselung der Partikel mit der Aminoharzschicht können diese getrocknet werden, wobei die Trocknungsbedingungen, insbesondere die Trocknungstemperatur, derart gewählt werden, daß der jeweilige mikroverkapselte Treib- und Explosivstoff nicht beschädigt wird.

[0026] Die Erfindung betrifft auch Partikeln aus einem feuchtigkeitsempfindlichen Treib- und Explosivstoff sowie Oxidator, insbesondere Ammoniumdinitramid (ADN) und/oder Ammoniumnitrat (AN), welche insbesondere nach dem vorgenannten Verfahren hergestellt sind. Die erfindungsgemäßen Partikel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer feuchtigkeitsdichten, dünnen Schicht aus einem nativen oder synthetischen Wachs oder einer Mischung hiervon und einer auf dieser Schicht aufgetragenen Aminoharzschicht beschichtet sind, wobei zwischen der Wachsschicht und der Aminoharzschicht ein Adsorbens für das Wachs als Haftvermittler eingelagert ist.

[0027] Der Durchmesser solcher Partikel kann beispielsweise 10 bis 600 µm betragen. Um den nicht-energetischen Anteil der mikroverkapselten Partikel so gering wie möglich zu halten, ist die Wachsschicht filmartig dünn und weist vorzugsweise eine Stärke im Bereich von 5 bis 20 µm auf. Entsprechendes gilt für die Stärke der Aminoharzschicht, die beispielsweise 0,1 bis 20 µm, insbesondere 0,1 bis 1 µm, beträgt. Der Anteil an Wachs beträgt insbesondere höchstens 10 Mass.-%, vorzugsweise höchstens 5 Mass.-% und höchst vorzugsweise höchstens

2 Mass.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Partikels. Die zwischen der dünnen Wachsschicht und der Aminoharzschicht der mikroverkapselten Partikel vorhandenen Einlagerungen eines Adsorbensmaterials bestehen vorzugsweise aus Polymethylenharnstoff, welcher die Haftung zwischen der Wachs- und der Aminoharzschicht erhöht und somit als Haftvermittler wirkt.

#### Ausführungsbeispiel

[0028] Nachstehend ist die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert. Hierbei zeigt die einzige Figur: einen Querschnitt durch einen mikroverkapselten Partikel aus einem feuchtigkeitsempfindlichen Treib- und Explosivstoff.

#### Beispiel 1

[0029] In ein rotierendes Gefäß werden 2,5 Gew.-Teile eines Paraffinwachses mit einem im Schmelzbereich von 42 bis 43°C und 0,5 Gew.-Teile eines Paraffinwachses mit einem Schmelzbereich von 75 bis 80°C eingetragen, auf etwa 75°C erwärmt und aufgeschmolzen. Nach vollständigem Schmelzen des Wachsgemischs werden 10 Gew.-Teile ADN-Partikel langsam zugesetzt und etwa 5 min benetzt. Anschließend wird die Schmelze des Wachsgemischs auf eine Temperatur im Bereich ihrer Rekristallisationstemperatur von etwa 55°C abgekühlt und ein Gew.-Teil eines feinen Polymethylenharnstoffpulvers als Adsorbens zugesetzt. Nach weiterem Abkühlen werden rieselfähige Partikel erhalten, welche mit einer filmartig dünnen, feuchtigkeitsdichten Schicht aus Paraffinwachsen beschichtet sind und somit durch Einwirken von Feuchtigkeit nicht hydrolytisch gespalten werden können.

[0030] In einem weiteren Gefäß mit einer Rührereinrichtung werden 60 Gew.-Teile Wasser und 3,5 Gew.-Teile eines Aminoharzpräkondensates vorgelegt und die Lösung auf 60°C erwärmt. Hierbei wird z. B. ein partiell mit Methanol veretheretes Melamin-Formaldehyd-Aminoharzpräkondensat mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% verwendet. Der pH-Wert der wäßrigen Lösung wird mit 2 N Zitronensäure auf etwa 3,5 eingestellt. Anschließend werden die mit Paraffinwachs beschichteten Partikel zugesetzt und etwa 30 min unter kontinuierlichem Rühren durch Polykondensation des Aminoharzpräkondensates verkapselt. Die wäßrige Lösung wird abgenutscht und die mikroverkapselten Partikel unter milden Bedingungen getrocknet.

[0031] Die erhaltenen Partikel 1 bestehen aus einem Kern 2 aus ADN, einer den Kern 2 umhüllenden, dünnen Schicht 3 aus Paraffinwachs und einer auf dieser Schicht 3 aufgetragenen Aminoharzschicht 4. Zwischen der dünnen Schicht 3 aus Paraffinwachs und der Aminoharzschicht 4 weist der Partikel 1 Einlagerungen 5 des als Adsorbens verwendeten Poly-

methylenharnstoffpulvers auf.

#### Beispiel 2

[0032] In das rotierende Gefäß gemäß Beispiel 1 werden 3 Gew.-Teile PEG 2000 und 2 Gew.-Teile PEG 6000 eingetragen und unter Bildung einer homogenen Schmelze auf eine Temperatur von etwa 75°C erwärmt. Der Schmelze werden 10 Gew.-Teile ADN-Partikel zugesetzt und diese etwa 5 min vollständig benetzt. Während des anschließenden Abkühlens der Schmelze werden im Bereich deren Rekristallisationstemperatur 0,4 Gew.-Teile eines feinkörnigen Polymethylenharnstoffpulvers als Adsorbens zugesetzt und die erhaltenen Partikel abgekühlt. Die Aminoharzverkapselung erfolgt entsprechend Beispiel 1.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Mikroverkapseln von Partikeln aus feuchtigkeitsempfindlichen Treib- und Explosivstoffen sowie Oxidatoren, insbesondere Ammoniumdinitramid (ADN) und/oder Ammoniumnitrat (AN), dadurch gekennzeichnet, daß

(a) die Partikel durch Einbringen in eine Schmelze wenigstens eines nativen oder synthetischen Wachses oder einer Mischung hiervon unter vollständiger Benetzung der Partikel bei einer Temperatur unterhalb ihres Schmelzpunktes unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit einer dünnen Schicht aus dem Wachs beschichtet werden,

(b) die Schmelze des Wachses mit den vollständig benetzten Partikeln abgekühlt und vor ihrem Erstarren ein Adsorbens zur Adsorption des überschüssigen Wachses zugesetzt wird und

(c) die derart beschichteten Partikel mit einer Aminoharzschicht verkapselt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Schmelze bei Zugabe der Partikel auf 5 bis 40°C, insbesondere 10 bis 30°C, oberhalb des Schmelzbereichs des Wachses eingestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel 1 bis 20 min, insbesondere 3 bis 15 min, in der Schmelze des Wachses gehalten werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Wachse mit einem Schmelzbereich unter 90°C verwendet werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Paraffinwachse verwendet werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Polyethylenglykol-

wachse verwendet werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Mischungen von Wachsen mit unterschiedlichen Schmelzpunkten verwendet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß polymere Materialien verschiedener Kettenlänge verwendet werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorbens während des Abkühlens der Schmelze des Waxes im Bereich dessen Rekristallisationstemperatur zugesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein pulverförmiges Adsorbens verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Adsorbens Harnstoffharze, insbesondere Polymethylenharnstoff, verwendet werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die beschichteten Partikel durch Einbringen in eine wäßrige Lösung wenigstens eines Aminoharzpräkondensates und Polykondensation des Präkondensates unter Bildung der Aminoharzschicht verkapselt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung des Aminoharzpräkondensates mit den beschichteten Partikeln während der Polykondensation gerührt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß Melamin-Formaldehyd- und/oder Harnstoff-Formaldehyd- und/oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Präkondensate verwendet werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest partiell veretherte Präkondensate verwendet werden.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung des Aminoharzpräkondensates auf 25 bis 90°C, insbesondere 50 bis 70°C, erwärmt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung des Aminoharzpräkondensates angesäuert wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß zum Ansäuern der Lösung des Aminoharzpräkondensates organische Säuren ver-

wendet werden.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß zum Ansäuern Essigsäure, Ascorbinsäure oder Zitronensäure verwendet wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß ein pH-Wert von 2 bis 6, insbesondere 3,5 bis 5, eingestellt wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die verkapselten Partikel getrocknet werden.

22. Partikel aus einem feuchtigkeitsempfindlichen Treib- und Explosivstoff sowie Oxidator, insbesondere Ammoniumdinitramid (ADN) und/oder Ammoniumnitrat (AN), dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel (1) mit einer feuchtigkeitsdichten, dünnen Schicht (3) aus einem nativen oder synthetischen Wachs oder einer Mischung hiervon und einer auf dieser Schicht (3) aufgetragenen Aminoharzschicht (4) beschichtet sind, wobei zwischen der Wachs-schicht (3) und der Aminoharzschicht (4) ein Adsorbens (5) für das Wachs als Haftvermittler eingelagert ist.

23. Partikel nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Partikeldurchmesser (D) 10 bis 600 µm beträgt.

24. Partikel nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke (d) der dünnen Wachs-schicht (3) 5 bis 20 µm beträgt.

25. Partikel nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke (s) der Aminoharzschicht (4) 0,1 bis 20 µm, insbesondere 0,1 bis 1 µm, beträgt.

26. Partikel nach einem der Ansprüche 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Wachs (3) höchstens 10 Mass.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Partikels (1) beträgt.

27. Partikel nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Wachs (3) höchstens 5 Mass.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Partikels (1) beträgt.

28. Partikel nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Wachs (3) höchstens 2 Mass.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Partikels (1) beträgt.

29. Partikel nach einem der Ansprüche 22 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorbens (5) Polymethylenharnstoff ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

